

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-226873

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 D 9/00		8823-4F		
B 2 9 C 43/20		7365-4F		
43/32		7365-4F		
B 3 2 B 31/20		7639-4F		
C 0 8 F 214/26	M K Q	9166-4J		
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 3 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平5-34133	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成5年(1993)1月29日	(72)発明者	高倉 輝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	有賀 広志 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	船木 篤 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂積層板用フッ素樹脂離型フィルム

(57)【要約】

【構成】 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 / \text{CH}_2 = \text{CH}_2 / \text{CH}_2 = \text{C}$   
 $\text{H} - \text{C}_4\text{F}_9$  (53/47/0.7モル%)等からなる  
熱硬化性樹脂積層板用フッ素樹脂離型フィルム。

【効果】本発明の離型フィルムを使用することにより、  
190℃以上での高温下でエポキシプリプレグをプレス  
積層した場合の、プリプレグ同志の接着強度を向上させ  
る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】四フッ化エチレン30～60モル%/エチレン70～40モル%に対して一般式 $CX^1X^2=CX^3X^4$ （式中の $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ は、H, F,  $CH_3$ ,  $CF_3$ ,  $CF_2H$ から選ばれる基を表す。但し同時にHまたはFであることはない）で表される第3成分を、四フッ化エチレンとエチレンの合計量に対して0.1～10モル%共重合させたフッ素樹脂を主成分としたフィルムからなる熱硬化性樹脂積層板用フッ素樹脂離型フィルム。

【請求項2】第3成分が、 $CF_2=CF-CF_3$ である請求項1の離型フィルム。

【請求項3】フィルム厚みが、10～200 $\mu m$ である請求項1の離型フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱硬化性樹脂積層板をプレス成形する際使用する離型用フッ素樹脂フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱硬化性樹脂積層板は、電気絶縁材料として広く使用されている。その表面に極めて重要な特性を付与するために、カーボン抵抗用インクを塗布したり、あるいは接着剤を介して配線用回路を形成するなどが行われ、フレキシブルプリント基板、多層配線板として、特にガラスエポキシ積層板が広く使用されている。

【0003】熱硬化性樹脂積層板は、セルロース系繊維紙・ガラス繊維等の織布あるいは不織布を基材として、これに熱硬化性樹脂を含浸して作ったプリプレグを2枚のステンレス板の間に所要枚数重ね、高温・高圧で成形して製造する。ステンレス板と積層板の間の離型には、離型フィルムを使用するのが一般的であるが、ステンレス板に溶液タイプの離型剤を塗布する方法もある。また、離型フィルムを介してプリプレグを1次架橋させ、その後複数枚のプリプレグを2次架橋して接着させる、多層板の製造法も一般的である。

【0004】一般に使用される離型用フィルムは、合成樹脂フィルムが多く、ポリプロピレン、ポリエチレンといった炭化水素系熱可塑性樹脂フィルムである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、ガラス/エポキシ積層板が電子部品を中心に多量に生産されており、生産性を向上させるため、一次架橋時には190℃以上の高温でプレスすることが好ましい。これに用いられる離型フィルムは、炭化水素系フィルムでは耐熱性が不十分で使用できない。耐熱性の問題点を解決するために、ポリフッ化ビニル(PVF)が用いられているが、耐熱性がまだ充分とは言えない。そこで、四フッ化エチレンとエチレンを主成分とする共重合体(PETFE)が用いられることもある。このフィルムは耐熱性は充分満足

し、離型性は良好であるものの、積層体自身の密着強度がPVFに及ばない。本発明は、上記の問題点を実質的に解消する離型フィルムを提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】現在市販されているPETFE樹脂は、高結晶性樹脂のため高温時にストレスクラックが発生する。このストレスクラック性を改良するために、種々の第3成分が研究され、工業的には、 $CH_2=CHC_4F_9$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_3H$ といった長鎖のアルキル基を有するオレフィンが使用されているのは公知である。

【0007】ガラス/エポキシ樹脂多層板成型用フィルムとして、このPETFEフィルムを使用すると、2次架橋後のプリプレグ同志の接着強度が充分ではなく、実用的強度を保持しない場合もある。本発明者は、この原因について鋭意検討した結果、PETFE樹脂中の低分子量体が一次架橋時にプリプレグ面に転写されることを見いだした。更に詳しく検討した結果、高温時には転写量が増えること、この低分子量体は上記第3成分に富んだ組成を有するため、プリプレグ面上でパーフルオロアルキル基が離型剤の作用をするために、2次架橋時の接着強度が低下するという事実を見だし、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、四フッ化エチレン30～60モル%/エチレン70～40モル%に対して一般式 $CX^1X^2=CX^3X^4$ （式中の $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ は、H, F,  $CH_3$ ,  $CF_3$ ,  $CF_2H$ から選ばれる基を表す、但し同時にHまたはFであることはない）で表される第3成分を、四フッ化エチレンとエチレンの合計量に対して0.1～10モル%共重合させたフッ素樹脂を主成分としたフィルムからなる熱硬化性樹脂積層板用フッ素樹脂離型フィルムを提供する。

【0009】本発明の重要な点は、第3成分の構造にある。接着性を阻害する要因が、パーフルオロアルキル基含有低分子量体であることから、基本的には炭素数2以上の含フッ素アルキル基を有しない構造であればよい。このような構造を持った共重合体の低分子量体は、プリプレグ面に転写されても接着性を大きく阻害することはない。また、特に耐熱性の面を考慮すると、第3成分が $CF_3-CF=CF_2$ であることが好ましい。

【0010】本発明におけるフッ素樹脂の四フッ化エチレン/エチレン共重合割合は40～60モル%/60～40モル%、好ましくは45～55モル%/55～45モル%であり、第3成分の共重合割合は0.1～10モル%、好ましくは0.5～3モル%である。

【0011】本発明のフィルムは、既知のいかなる方法で成形してもよいが、操作性・強度の面から厚みが、10～200 $\mu m$ であることが好ましく、一般には押し出し成形法によることが多い。また、片面もしくは両面にエンボス加工を施してあってもよい。フィルムは無延伸

でも使用されるが、強度向上の目的のため1軸、2軸延伸を施してもよい。また、既知のどのような添加剤を添加することも可能である。例えば、帯電防止剤、取り扱いを容易にするための各種無機フィラーを挙げることができる。更に、物性改良の目的で耐熱性を損なわない範囲で他の樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、PVF等を50wt%以下、好ましくは20wt%以下ブレンドしてもよい。

#### 【0012】

##### 【実施例】

##### 実施例1

最外層を、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 / \text{CH}_2 = \text{CH}_2 / \text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_3$  (53/47/0.7モル%)の組成を有するフッ素樹脂からなる離型フィルム(35 $\mu\text{m}$ )とする、離型フィルムとガラス-エポキシ製プリプレグ(住友ベークライト製スミライトELC-4756)の交互積層体を形成させ、この積層体をシリコンゴムにはさみ、熱プレス機に投入した。その後、室温から約1時間かけて昇温すると同時にプレス圧を上げ、温度200℃・プレス圧14kg/cm<sup>2</sup>に達した後、その温度・圧力を10分間保持した。その後速やかに冷却し、熱プレス機から積層体を取り出し、1次プレスを終了した。次に離型フィルムを剥離し、同じプリプレグを重ね合わせ、最高温度が170℃、プレス圧30kg/cm<sup>2</sup>、プレス時間が20分で2次プレスを行った。離型フィルムの剥離は特に問題なく、得られた積層体も外観上特に問題なかった。また、プリプレグ同志の密着性をテンシロンを用いた剥離強度を測定することにより評価した。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号  
C 0 8 L 23/08 L C D 7107-4 J  
27/18 L G L 9166-4 J  
// B 2 9 K 105:06

(72)発明者 永野 陽子  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

その結果剥離強度は、500g/cmであった。

#### 【0013】比較例1

実施例1の $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_3$ の代わりに $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_4\text{F}_9$ を用いたフッ素樹脂フィルムを用いる以外は、実施例1と同様にしてプリプレグ積層板を作成した。離型フィルムの剥離、積層体外観とも問題なかったが、剥離強度が80~100g/cmと低く実用上問題となることがわかった。

#### 【0014】比較例2

10 最外層に、エンボスタイプのポリフッ化ビニル製フィルム(デュポン社製テドラーPVFフィルム)を用いる以外は、実施例1と同様にして1次プレスを行った。プレス機から取り出したところ、フィルムが熱により溶解したため、皺が激しかったり、プリプレグから剥離できない等の問題があり、2次プレスにかかるサンプルを得ることができなかった。

#### 【0015】

20 【発明の効果】本発明の離型フィルムを用いることにより、190℃以上での高温下でエポキシのプリプレグをプレス積層した場合の、プリプレグ同志の接着強度を向上させることができる。また、積層板の生産効率を向上させることができるばかりでなく、従来にない組成のエポキシ樹脂もしくはエポキシ/ガラス繊維複合体等を使用することができ、電子部材としての性能を向上させることも可能である。さらに、エンボス加工で表面粗さを制御することにより、フィルムの取扱いを容易にし、離型作業・プレス作業の効率をアップすることも可能である。

F I 技術表示箇所

(72)発明者 実桐 幸男  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内  
(72)発明者 金子 勇  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内